



2800  
0280 #2 Priority Doc  
Shawn  
12/3/01

Attorney's Docket No. 3135-002001 / OPP 010372 US

2811-  
**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant : Min-Jin Ko et al.  
Serial No. : 09/844,553  
Filed : April 27, 2001  
Title : A PROCESS FOR PREPARING INSULATING MATERIAL HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT

Art Unit : Unknown  
Examiner : Unknown

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

TC 10  
RECEIVED  
U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
YOU MAIL ROOM  
SEP 13 2001

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS UNDER 35 USC § 119**

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 USC § 119 from South Korea Application No. 2000-78658 filed December 19, 2000 and South Korea Application No. 2000-22737 filed April 28, 2000. Certified copies of both applications from which priority is claimed are submitted herewith.

Please apply any charges to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 7-19-01

Y. Rocky Tsao  
Y. Rocky Tsao  
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110-2804  
Telephone: (617) 542-5070  
Facsimile: (617) 542-8906  
20274329.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL

I hereby certify under 37 CFR §1.8(a) that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail with sufficient postage on the date indicated below and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

July 19, 2001  
Date of Deposit

Diane M. Sarturro  
Signature

Diane M. Sarturro  
Typed or Printed Name of Person Signing Certificate



대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 78658 호  
Application Number

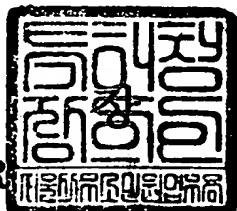
출원년월일 : 2000년 12월 19일  
Date of Application

출원인 : 주식회사 엘지씨아이  
Applicant(s)



2001 년 04 월 19 일

특허청  
COMMISSIONER



RECEIVED  
S3-13 2001  
KC 2330 MAIL ROOM

【서지사항】

【서류명】

출원인정보변경 (경정)신고서

【수신처】

특허청장

【제출일자】

20010416

【출원인】

【명칭】

주식회사 엘지씨아이

【출원인코드】

119980012750

【대리인】

【성명】

최규팔

【대리인코드】

919980005638

【변경사항】

【경정항목】

한글 성명(명칭)

【경정전】

주식회사 엘지화학

【경정후】

주식회사 엘지씨아이

【변경사항】

【경정항목】

영문 성명(명칭)

【경정전】

LG CHEMICAL CO.,LTD

【경정후】

LG Chem Investment, Ltd

【취지】

특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·의장법  
시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하  
여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000. 12. 19
【발명의 명칭】	저유전 절연재료의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING DIELECTRICS MATERIAL WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	송만호
【대리인코드】	9-1998-000261-1
【포괄위임등록번호】	2000-058390-6
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	2000-058389-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고민진
【성명의 영문표기】	KO,MIN JIN
【주민등록번호】	640213-1042416
【우편번호】	135-240
【주소】	서울특별시 강남구 개포동 주공아파트 603동 1202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	남혜영
【성명의 영문표기】	NAM, HYE YEONG
【주민등록번호】	751007-2388219
【우편번호】	361-272
【주소】	충청북도 청주시 흥덕구 복대2동 보성아파트 103동 407호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 신동석  
 【성명의 영문표기】 SHIN,DONG SEOK  
 【주민등록번호】 700129-1140621  
 【우편번호】 138-240  
 【주소】 서울특별시 송파구 신천동 17-2 시영아파트 48동 207호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 문명선  
 【성명의 영문표기】 MOON,MYUNG SUN  
 【주민등록번호】 711015-2149517  
 【우편번호】 302-122  
 【주소】 대전광역시 서구 둔산2동 둔지아파트 104동 1306호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 강정원  
 【성명의 영문표기】 KANG,JUNG WON  
 【주민등록번호】 741102-1010813  
 【우편번호】 139-230  
 【주소】 서울특별시 노원구 하계동 극동아파트 2동 306호  
 【국적】 KR

## 【우선권주장】

【출원국명】 KR  
 【출원종류】 특허  
 【출원번호】 10-2000-0022737  
 【출원일자】 2000.04.28  
 【증명서류】 첨부

## 【심사청구】

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
 송만호 (인) 대리인  
 김원호 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	16	면	29,000	원
<b>【가산출원료】</b>	0	면	0	원
<b>【우선권주장료】</b>	1	건	26,000	원
<b>【심사청구료】</b>	10	항	429,000	원
<b>【합계】</b>	484,000			원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통 2. 우선권증명서류 및 동 번역  
문\_1통[특허청기제출]

### 【요약서】

#### 【요약】

본 발명은 고밀도, 고성능의 차세대 반도체 소자에 필수적인 저유전 물질에 관한 것으로, 특히 수 나노미터 크기 이하의 기공을 함유한 다공성 저유전 층간 절연막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 반도체 소자의 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법에 있어서, a) 캡핑 유기분자와 매트릭스 수지의 혼성 복합체를 제조하는 단계; b) 상기 혼성 복합체를 피착체에 코팅하고 경화하는 단계; 및 c) 상기 혼성 복합체에 열, 빛, 또는 열과 빛을 함께 가하여 유기 분자를 제거하여 복합체 내에 기공을 형성시키는 단계를 포함하는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 방법으로 제조되는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막은 상분리 현상이 억제되어 공정성과 기계적 물성이 우수하고, 이소트로픽 구조를 가지며, 분자 크기의 매우 작은 기공을 갖는 초저유전성 절연막이다.

#### 【색인어】

다공성 저유전 층간 절연막, 캡핑 유기분자, 매트릭스 수지, 혼성 복합체, 기공, 상분리, 유기 폴리 실리케이트, 열분해

**【명세서】****【발명의 명칭】**

저유전 절연재료의 제조방법{METHOD FOR PREPARING DIELECTRICS MATERIAL WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 고밀도, 고성능의 차세대 반도체 소자에 필수적인 저유전 물질에 관한 것으로, 특히 수 나노미터 크기 이하의 기공을 함유한 다공성 저유전 층간 절연막의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 최근 반도체 소자의 집적도가 증가하면서 소자 내부를 연결하는 도선의 선폭이 급속하게 줄어들고 있으며, 2003년경에는  $0.1 \mu\text{m}$ 의 회로 선폭을 이용한 고밀도의 소자가 개발될 것으로 예상된다. 일반적으로 반도체 소자의 속도는 트랜지스터의 스위칭 속도와 시그널(signal)의 전달 속도에 비례하고, 시그널의 전달 속도는 배선물질의 저항과 층간 절연막의 정전용량의 곱으로 표시되는 RC 지연(delay)에 의하여 결정된다. 반도체 소자의 집적도가 높아지면 소자내부를 연결하는 금속선의 길이가 기하급수적으로 증가하여, 고밀도 칩상의 속도는 스위칭 속도보다는 고 밀도 칩상의, RC 지연에 의하여 결정된다. 따라서 고속의 칩을 제조하기 위해서는 저항이 작은 도체와 유전율이 낮은 절연물질을 사용하여야 한다. 또한 저유전 물질의 사용은 반도체 소자의 속도 증가뿐만 아니라, 소비전력을 낮출 수 있고, 금속 배선간의 상호 간섭(cross-talk) 현상을 현저히 감

소시킬 수 있다.

<3> 최근 IBM에서 종래의 알루미늄 배선을 사용하지 않고, 전기 전도도가 높은 구리 배선을 사용하여 30 % 이상의 성능 향상을 보인 시제품을 출시한 바 있다. 반면에 저유전 물질을 적용한 반도체 소자는 적절한 소재 개발의 미비로 아직 시제품이 출시되어 있지 않은 상태이다.

<4> 현재 반도체 소자 제작에 사용되는 절연재료는 유전상수가 4.0 인  $\text{SiO}_2$ 가 대부분이며, 저유전 물질로  $\text{F-SiO}_2$ 가 일부 소자에 적용되고 있다.  $\text{F-SiO}_2$ 의 경우 F의 함량이 6% 중량% 이상일 경우 열적으로 불안정한 상태가 되어 3.5 이하의 유전상수를 얻을 수 없는 단점이 있다. 유전 상수가 3.0에서 2.5인 절연재료는 극성이 낮고 고온에서 열적으로 안정한 유기 고분자와 유기 실리케이트 고분자들이 있으며, 이를 이용한 소자 제작이 진행중이다. 차세대 고성능 고밀도의 소자 개발을 위하여 유전 상수 2.5 이하의 낮은 유전율을 갖는 충간 절연 재료의 개발이 필수적이며, 이를 위해 유전상수가 3.0에서 2.5인 물질에 유전 상수가 1인 공기를 도입하는 것이 요구된다.

<5> 공기를 도입하여 절연성을 낮추는 종래의 기술은 IBM이 유기실리케이트와 하이퍼 브랜치드 고분자를 사용하는 것이다. 이 경우 먼저 경화 과정을 통하여 유기 무기 하이브리드를 제조하고 고온에서 유기 고분자를 제거함으로서 유전 상수 2.2 이하의 다공성 초유전체를 제조하는데 성공하였다. 하지만 기공 형성을 위하여 사용된 고분자가 매트릭스 수지와의 상용성이 떨어져 상분리 입자가 커지기 쉽고, 고분자 함량이 많아지면 쉽게 불투명 막이 형성된다. 또한 고분자를 사용함으로써 매우 작은 기공을 형성하기 어렵고, 일정 분자량을 가지는 고분자를 얻기가 쉽지 않아서 분자량 분포로 인하여 균일한 크기의 기공을 형성하기 어렵다.

<6> 다음 코닝에서는 기공 형성을 위하여 유기고분자 대신 고 비점의 용매를 사용하였다. 이 경우 경화 반응을 거치는 동안에 고 비점의 용매가 나노 크기로 상분리되고 이차 경화 반응을 거치는 동안에 고 비점의 용매가 증발하여 기공을 형성하는 방법이다. 하지만 이 방법은 젤화 과정 중 고 비점 용매를 상분리하기 위한 공정의 제어가 어렵고, 형성된 기공이 연결된 구조(interconnect pore)를 갖는다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 반도체 소자의 고속화와 소비 전력량 감소가 가능하며, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 줄일 수 있는 초저유전 배선 층간 젤연막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<8> 본 발명의 다른 목적은 수 나노미터 크기 이하의 균일한 기공을 함유한 초저유전 배선 층간 젤연막의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<9> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 반도체 소자의 다공성 초저유전 배선 층간 젤연막의 제조방법에 있어서,

<10> a) 캡핑 유기분자와 매트릭스 수지의 혼성 복합체를 제조하는 단계;

<11> b) 상기 혼성 복합체를 피착체에 코팅하고 경화하는 단계; 및

<12> c) 상기 혼성 복합체에 열, 빛, 또는 열과 빛을 함께 가하여 유기 분자를

<13> 제거하여 복합체 내에 기공을 형성시키는 단계

<14> 를 포함하는 다공성 초저유전 배선 층간 젤연막의 제조방법을 제공한다.

<15> 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 반도체 소자의 금속 배선 층간 젤

연막을 제공한다.

- <16> 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 반도체 소자의 금속 배선 층간 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.
- <17> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <18> 본 발명에서 제조하고자 하는 저유전 물질은 고분자 물질이 아닌 캡핑 유기 분자를 매트릭스 수지와 반응시켜 혼성 복합체를 만들고, 캡핑 유기 분자를 열, 또는 빛으로 분해시켜 제거함으로써 기공을 형성시키는 방법이다. 이 방법은 종래의 방법보다 상분리 현상이 억제되어 공정성과 기계적 물성이 우수하고, 이소트로픽 구조를 가지며, 수나노 이하의 크기가 매우 작은 유기 분자를 사용하기 때문에 매우 작은 기공을 가지는 절연막을 형성할 수 있다.
- <19> 금속 배선 층간 저유전 절연막은 매트릭스 수지인 유기 실리케이트와 기공 형성 유기 분자를 사용하여 스픬 코팅 방법으로 제조하고 경화 공정과 유기 분자 분해 공정 두 단계를 거쳐 제조한다. 그 일반적인 방법으로는 상온에서 층을 만들고자 하는 물질 위에 원하는 두께로 코팅한다. 이때 코팅의 두께는 유기 실리케이트와 기공 형성 유기 분자의 양과 스픬 속도로 조절할 수 있다. 코팅 후에는 상온에서 150~350 °C 까지 일정한 속도로 승온시킨 다음 0.5~2 시간 동안 유지시켜 기공 형성 유기분자를 함유한 복합체 절연막을 제조한다. 이를 다시 350~450 °C까지 일정한 속도로 승온시킨 다음, 그 온도에서 0.5~2 시간 유지시킨다. 이때 유기분자가 열분해 되어 밖으로 나오고 유기분자가 차지하는 부분이 기공으로 형성된다. 또한 경화 공정에서 일정 시간 유지하지 않고 상온에서 분해 공정온도까지 일정 속도로 승온시킨 다음 일정 시간 유지시켜 다공성 절연막을 제작할 수 있다. 기공의 크기는 열분해 되는 유기분자의 크기와 사용한 매

트릭스 수지인 유기 실리케이트로 조절이 가능하며 일반적으로 수 나노미터 이하 크기의 매우 작은 기공을 형성할 수 있고, 상분리 현상이 적어 공정성이 매우 우수하다.

<20> 본 발명에서 사용 가능한 매트릭스 수지는 실리콘, 탄소, 산소, 수소로 구성된 실란 모노머 또는 이로부터 제조되는 유기 폴리 실리케이트 고분자이다. 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이로부터 제조되는 폴리 실록산 유기 실리케이트 고분자; 또는

<21> 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 단독 또는 두 성분 이상을 일정한 비율로 혼합하여 제조한 실란 화합물, 또는 이로부터 제조되는 공중합체의 유기 실리케이트 고분자이다.

<22> [화학식 1]

<23>  $RSiX_3$

<24> [화학식 2]

<25>  $R_2SiX_2$

<26> [화학식 3]

<27>  $SiX_4$

<28> [화학식 4]

<29>  $Z_3Si-M-SiZ_3$

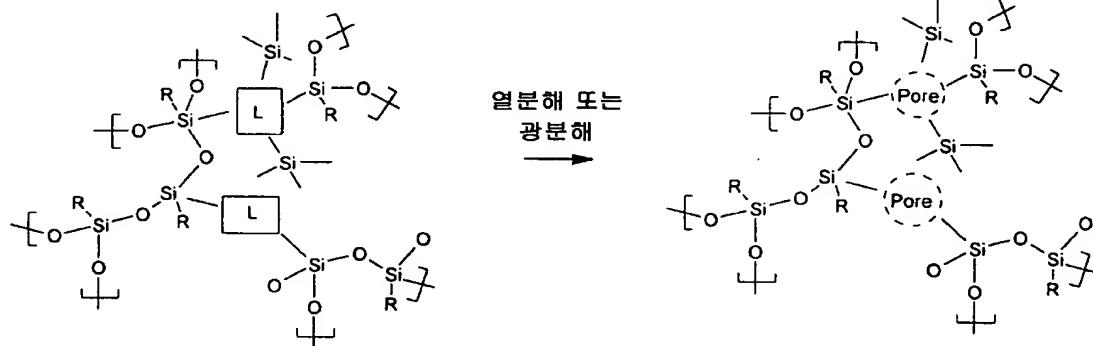
<30> 상기 화학식 1, 2, 3 및 4의 식에서,

<31> R은 가수분해가 일어나지 않는 그룹의 알킬 또는 페닐이거나 수소이고,

- <32> X는 가수분해가 가능한 그룹으로 염소, 알콕시, 또는 아세톡시 등이며,
- <33> Z는 각각 R 또는 X이고, 최소한 X가 각 실리콘에 1개 이상 이고,
- <34> M은 탄소수 1~6의 알킬렌, 또는 폐닐과 같은 알릴이다.
- <35> 본 발명에서 사용된 기공 형성 물질인 캡핑 유기분자는 200~450 °C에서 분해가 가능한 유기분자로, 분자 말단에 실란 캡핑이 가능한 관능기(하이드록시, 비닐, 아민 또는 카복실릭 에시드 등을 최소한 1개 이상 갖는 것이다. 캡핑에 사용되는 실란은 일반 실란 화합물로, 유기 분자 말단과 반응 할 수 있는 관능기를 갖는 알콕시실란, 알킬알콕시 실란, 클로로실란, 클로로알킬실란 등이다. 캡핑된 분자는 유기 폴리 실리케이트와 혼합하여 사용하거나, 유기 폴리 실리케이트 제조시 첨가하여 공중합체로 만들어 사용할 수 있다.
- <36> 아래에서 본 발명에 의하여 제조된 기공 형성 유기분자를 함유한 복합 절연재와 기공형성을 하기 구조식 1에 나타내었다.

<37> [구조식 1]

<38>



- <39> 상기 식에서, L은 기공 형성용 유기 분자이다.
- <40> 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발

명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

<41> [실시예]

<42> 실시예 1

<43> 20 ml의 테트라하이드로 퓨란 용매에 메틸트리메톡시 실란 8.6 ml와 물 0.66 ml를 섞은 후, 질소 하에서 하이드로클로린산 1.5 ml를 천천히 첨가하였다. 30 분간 실온에서 반응시키고 다시 온도를 80 °C로 올린 후, 가열 환류시키면서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용액은 뿐옇게 변하고 이 용액을 다시 실온으로 내린 후 톨루엔 용매로 흡착하고 물로 pH가 중성이 될 때까지 씻어 주었다. 얻어진 유기 층은 진공 오븐에서 유기용매를 완전히 제거하였다.

<44> 상기 방법으로 합성한 흰색의 메틸실세스퀴옥산 폴리머 파우더를 메틸이소 부틸 키톤 용매에 완전히 녹인 후, 이 용액에 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트를 메틸실세스퀴옥산에 대한 무게비로 1.0배 녹였다. 전체 용액의 농도는 20 내지 24 중량%로 맞추어 주었다.

<45> 이 용액을 충분히 섞은 후, 전처리한 실리콘 웨이퍼 위에 1000 rpm에서 10초, 3000 rpm에서 20 초로 스팬 코팅하고 100 °C에서 120 초간 프리베이크(prebake)하였다. 이렇게 용매를 제거한 스팬-온(spin-on) 필름을 질소분위기 하의 로(furnace)에서 분당 3 °C 씩 200 °C와 450 °C까지 올리고 각 온도에서 120 분간 유지하여 경화 공정 및 유기 분자 분해 공정을 거쳐 절연막을 얻었다.

<46> FT-IR로 유기분자의 소멸을 확인하여 기공(pore) 생성여부를 간접적으로 확인한 후, 경화된 필름의 굴절율 및 기공의 크기를 엘립소미터와 TEM으로 각각 관찰 하고 상분리

여부는 200 °C에서 경화한 필름의 상태를 광학 현미경으로 관찰하였다.

<47> 유기 분자를 함유하지 않은 폴리메틸실세스퀴옥산 경화 필름의 굴절율 값은 1.37이 다.

<48> 실시예 2

<49> 15 ml의 테트라하이드로 퓨란 용매에 5.73 g의 메틸트리메톡시실란과 1.14 g의 비스트리메톡시실릴에텐을 섞은 후, 질소 하에서 온도를 0 °C로 낮춘 후 충분히 섞어 주었다. 이 혼합용액에 50.7 mg의 하이드로클로린산을 1.82g의 중류수에 끓힌 수용액을 천천히 첨가해 주었다. 약 30 분 후 온도를 70 °C 정도로 올린 후 가열 환류시키면서 36 시간 동안 반응시켰다. 12 시간 정도 반응시키면 용액은 뿌연 상태가 되며 이후로는 뿌연 상태의 정도가 달라지지 않았다. 이 용액을 다시 실온으로 내린 후 톨루엔 용액으로 희석하고 물로 pH가 중성이 될때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층은 진공 오븐에서 유기용매를 완전히 제거하였다.

<50> 상기 방법으로 합성한 흰색의 메틸트리메톡시실란/비스트리메톡시실릴에텐 코폴리머 파우더를 메틸 이소부틸케톤 용매에 완전히 녹인 후, 이 용액에 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트를 코폴리머(copolymer)에 대한 무게비로 1.0 배 녹였다. 전체 용액의 농도는 20 내지 24 중량%로 맞추어 주었다.

<51> 이 용액을 충분히 섞은 후 전처리한 실리콘 웨이퍼 위에 1000 rpm에서 10 초, 3000 rpm에서 20 초로 스픬 코팅한 후, 100 °C에서 120 초간 프리베이크(prebake)하였다. 이렇게 용매를 제거한 스픬-온(spin-on) 필름을 질소분위기 하의 로(furnace)에서 분당 3 °C씩 200 °C와 450 °C까지 올리고 각 온도에서 120 분간 유지하여 경화 공정 및 유기

분자 분해 공정을 거쳐 절연막을 얻었다.

<52> FT-IR로 유기분자의 소멸을 확인하여 기공(pore) 생성여부를 간접적으로 확인한 후, 경화된 필름의 굴절율 및 기공의 크기를 엘립소미터와 TEM으로 각각 관찰하고 상분리 여부는 200 °C에서 경화한 필름의 상태를 광학 현미경으로 관찰하였다.

<53> 유기 분자를 함유하지 않은 순수한 메틸트리메톡시실란/비스트리메톡시실릴에텐 코폴리머 경화 필름의 굴절율 값은 1.38이다.

<54> 실시예 3

<55> 펜타에리트릴톨 테트라아크릴레이트(테트라머) 1.5 g에 백금촉매(Kartedt cat.) 20 μl를 첨가하여 약 15 분 동안 반응시킨 후, 트리메톡시실란 (HTMS) 4.0 ml를 첨가하여 10 시간 정도 반응시켰다. 반응은 NMR 스펙트럼으로 확인하고 남아있는 실란은 45 °C, 진공 하에서 제거하였다.

<56> 생성물에 우선 테트라하이드로퓨란 20 ml와 MTMS 5.9 ml을 첨가하여 용액이 투명할 때까지 교반시킨 후, 여기에 물 0.2 ml와 0.2 M의 하이드로클로린산 1.45 ml을 주사기를 이용하여 천천히 첨가하였다. 이때 사용된 테트라머의 양은 전체 질량의 10 %정도를 차지한다. 실온에서 6 시간정도 반응시켰다. 반응 후 틀루엔으로 희석시킨 후 물로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기 층은 유기용매를 진공 오븐에서 완전히 제거하였다.

<57> 상기 방법으로 합성한 흰색 파우더를 메틸 이소부틸키톤 용매에 완전히 녹인 후 이 용액에 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트를 무게 비 1:1로 섞어서 농도가 20 내지 24 중량%인 용액을 제조하였다.

<58> 이 용액을 충분히 섞은 후 전처리한 실리콘 웨이퍼 위에 1000 rpm에서 10 초, 3000 rpm에서 20 초로 스픬 코팅한 후, 100 °C에서 120 초간 프리베이크(prebake)하였다. 이렇게 용매를 제거한 스픬-온(spin-on) 필름을 질소분위기 하의 로(furnace)에서 분당 3 °C씩 200 °C와 450 °C까지 올리고 각 온도에서 120 분간 유지하여 경화 공정 및 유기 분자 분해 공정을 거쳐 절연막을 얻었다.

<59> FT-IR로 유기분자의 소멸을 확인하여 기공(pore) 생성여부를 간접적으로 확인한 후, 경화된 필름의 쿨절율 및 기공의 크기를 엘립소미터와 TEM으로 각각 관찰하고 상분리 여부는 200 °C에서 경화한 필름의 상태를 광학 현미경으로 관찰하였다.

<60> 상기 실험 결과들은 표 1에 나타내었다.

<61> [표 1]

구 분	광학 현미경 관찰	TEM 관찰	쿨절율
실시예 1	투명	>5nm 이상 pore 없	1.33
실시예 2	투명	>5nm 이상 pore 없	1.318
실시예 3	투명	>5nm 이상 pore 없	1.312

<63> 상기 표 1에서 보듯이 캡핑 유기 분자를 함유한 유기실리케이트 고분자로 박막을 제조할 경우 경화 공정 중 상 분리 현상이 없고 열분해로 형성된 기공의 크기가 전자 현미경으로 관찰이 안 되는 수 나노 이하의 매우 작은 기공을 갖는 저 유전 물질을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

### 【발명의 효과】

<64> 본 발명의 방법으로 제조되는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막은 상분리 현상이 억제되어 공정성과 기계적 물성이 우수하고, 이소트로픽 구조를 가지며, 분자 크기의 매우 작은 기공을 갖는 초저유전성 절연막이다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

반도체 소자의 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법에 있어서,

- a) 캡핑 유기분자와 매트릭스 수지의 혼성 복합체를 제조하는 단계;
- b) 상기 혼성 복합체를 피착체에 코팅하고 경화하는 단계; 및
- c) 상기 혼성 복합체에 열, 빛, 또는 열과 빛을 함께 가하여 유기 분자를 제거하여 복합체 내에 기공을 형성시키는 단계

를 포함하는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계의 혼성 복합체는 캡핑 유기 분자와 매트릭스 수지의 혼합물인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계의 혼성 복합체는 캡핑 유기 분자와 매트릭스 수지의 공중합체인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계의 캡핑 유기분자는 분해온도가 200~450 °C이고, 분자 말단에 실란 캡핑이 가능한 하이드록시, 비닐, 아민, 및 카복실릭 에시드로 이루어진 군으로부터 1 종

이상 선택되는 관능기를 적어도 1 개 이상 가지는 유기 분자인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

### 【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 매트릭스 수지가 실리콘, 탄소, 산소, 수소를 포함하는 실란 모노머 또는 이로부터 제조되는 유기 폴리 실리케이트 고분자인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

### 【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 매트릭스 수지가

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이로부터 제조되는 폴리 실록산 유기 실리케이트 고분자; 또는

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 단독 또는 두 성분 이상을 일정한 비율로 혼합하여 제조한 실란 화합물, 또는 이로부터 제조되는 공중합체의 유기 실리케이트 고분자인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법:

#### [화학식 1]



#### [화학식 2]

$R_2SiX_2$

[화학식 3]

$SiX_4$

[화학식 4]

$Z_3Si-M-SiZ_3$

상기 화학식 1, 2, 3 및 4의 식에서,

$R$ 은 가수분해가 일어나지 않는 그룹의 알킬, 페닐, 또는 수소이고,

$X$ 는 가수분해가 가능한 그룹으로 염소, 알콕시, 또는 아세톡시이며,

$Z$ 는 각각  $R$  또는  $X$ 이고, 최소한  $X$ 가 각 실리콘에 1 개 이상이고,

$M$ 은 탄소수 1~6의 알킬렌, 또는 페닐과 같은 알릴이다.

### 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 경화온도가 150~350 °C인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

### 【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 가열온도가 350~450 °C인 다공성 초저유전 배선 층간 절연막의 제조방법.

1020000078658

2001/4/2

【청구항 9】

제 1 항 기재의 제조방법으로 제조되는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막.

【청구항 10】

제 1 항 기재의 제조방법으로 제조되는 다공성 초저유전 배선 층간 절연막을 포함하는 반도체 소자.